

7.28-4- 10 / 810, 695

MODULARIO
I.C.A. - 101



Mod. C.E. - 1-4-7

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: *Invenzione Industriale*

N. MI2003 A 000629



*Si dichiara che l'unica copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

IL FUNZIONARIO

Paola Giuliano
Paola Giuliano

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **POLIMERI EUROPA S.p.A.**
 Residenza **BRINDISI - Via E. Fermi, 4** codice **01768200748**
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **CAVALIERE Giambattista e ALTRI** cod. fiscale **07562850151**
 denominazione studio di appartenenza **ENITECNOLOGIE SpA - BREVETTI E LICENZE**
 via **F. MARITANO** n. **26** città _____ cap _____ (prov) _____

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario **VEDI SOPRA**

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) **H01B** gruppo/sottogruppo _____/_____/_____**"COMPOSIZIONE ELASTOMERICA PER L'ISOLAMENTO DI CAVI ELETTRICI"**

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) **TANAGLIA Tiziano** 3) _____
 2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) **NESSUNA** _____
 2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) **2** **PROV** n. pag. **19** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) ...
 Doc. 2) **0** **PROV** n. tav. **00** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) ...
 Doc. 3) **1** **RIS** ~~disegno di riferimento~~ riferimento procura generale ...
 Doc. 4) **1** **RIS** designazione inventore ...
 Doc. 5) **0** **RIS** documenti di priorità con traduzione in italiano ...
 Doc. 6) **0** **RIS** autorizzazione o atto di cessione ...
 Doc. 7) **0** nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

Ri attestati di versamento, totale Euro **188,51.- (CENTOTTANTOTTO/51.-)**

obbligatorio

COMPILATO IL **28/03/2003**FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) **IL MANDATARIO**CONTINUA SI/NO **NO****Ing. Giambattista CAVALIERE**DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI**CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI **MILANO MILANO**codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000629

Reg. A.

L'anno **DUEMILATRE****CAMPITRENTUNO**

del mese di

MARZO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n.

00

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2003 A 000629

REG. A

DATA DI DEPOSITO

31 MAR. 2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

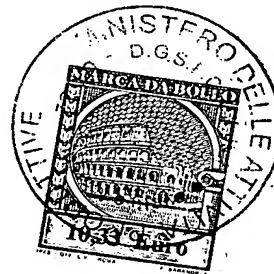
"COMPOSIZIONE ELASTOMERICA PER L'ISOLAMENTO DI CAVI ELETTRICI"

L. RIASSUNTO

Si descrive una mescolanza elastomerica utile per la preparazione di cavi elettrici comprendente uno o più polimeri scelti tra :

(i) polimero (Base 1) ottenuto per trattamento in shear in presenza di idroperossidi di una base polimerica costituita essenzialmente da copolimeri elastomerici dell'etilene con il propilene (EPM) o da terpolimeri EPDM e relative miscele, essendo preferibili i terpolimeri EPDM;

(ii) copolimero dell'etilene con alfa olefine, vinyl acetato o derivato dell'acido acrilico (Base 2); il suddetto copolimero (ii) avendo un punto di fusione inferiore a 115°C, preferibilmente inferiore a 100°C.



M. DISEGNO

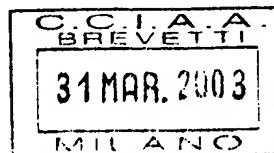
"Composizione elastomerica per l'isolamento di cavi elettrici"

POLIMERI EUROPA S.p.A.

Via E. Fermi 4

BRINDISI

DESCRIZIONE



La presente invenzione riguarda una composizione elastomerica ed il suo uso nella preparazione di cavi elettrici isolanti, preferibilmente cavi elettrici per medio - alta tensione.

Handwritten signature or initials.

Come noto, i polimeri adatti all'applicazione nel settore dell'isolamento cavi, vengono utilizzati in mescola a base di carica minerale (principalmente caolino) in processi in cui il cavo metallico viene ricoperto dalla mescola polimerica fusa passando nella caratteristica testa dell'estrusore a " T" .

La mescola polimerica deve quindi avere una reologia molto ben controllata affinché possa adeguatamente formarsi il rivestimento isolante del cavo.

La mescola deve avere una buona fluidità in estrusione senza pregiudicare la stabilità di forma del rivestimento cavo che alla temperatura di estrusione e prima della vulcanizzazione non deve avere fenomeni di ovalizzazione (fattore non

trascurabile soprattutto nel caso dei cavi medio-alta tensione che sono tipicamente di notevole dimensione).

La mescola, inoltre, non deve avere un eccessivo rigonfiamento all'uscita dell'estrusore per evitare microfessurazioni, lacerazioni e/o vuoti all'interno della mescola che ne pregiudichino le proprietà elettriche.

Nella domanda italiana di brevetto n. MI98A 002774, della stessa scrivente, si rivendicava l'utilizzo di prodotti di natura idroperossidica per ridurre il peso molecolare di copolimeri etilene-propilene ed ottenere polimeri di difficile produzione in impianti di polimerizzazione industriali.

Nel processo di trasformazione oggetto della citata invenzione, la base polimerica veniva sottoposta a trattamento ad alto shear, in presenza di una sostanza di natura idroperossidica avente come caratteristica di non avere apprezzabile decomposizione alle condizioni termiche del trattamento, essendo esprimibile tale concetto attraverso il tempo di dimezzamento che non deve essere inferiore al tempo di processo, preferibilmente non inferiore a 10 volte il tempo di

431

processo. Il processo era condotto ad alto shear, applicabile utilizzando le più comuni macchine di trasformazione dei materiali polimerici, preferibilmente in estrusore bivite.

E' stato ora trovato che, utilizzando come parte della base polimerica un prodotto ottenuto secondo il processo descritto in EP 1013673 è possibile ottenere una mescola per isolamento cavi avente migliorata reologia.

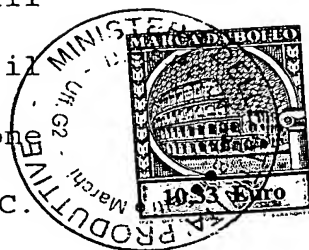
g31

Oggetto della presente invenzione è quindi una mescola elastomerica utilizzabile per il rivestimento isolante per cavi, avente migliorata reologia, esprimendo tale concetto attraverso la velocità di estrusione della mescola a parità di peso molecolare apparente (ML, MFI 2,16kg etc.).

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda una mescolanza elastomerica utile per la preparazione di cavi elettrici comprendente uno o più polimeri scelti tra :

(i) polimero (Base 1) ottenuto per trattamento in shear in presenza di idroperossidi di una base polimerica costituita essenzialmente da copolimeri elastomerici dell'etilene con il propilene (EPM) o da terpolimeri EPDM e relative miscele, essendo preferibili i terpolimeri EPDM;

(ii) copolimero dell'etilene con alfa olefine, vinil acetato o derivato dell'acido acrilico (Base 2); il suddetto copolimero (ii) avendo un punto di fusione inferiore a 115°C, preferibilmente inferiore a 100°C.



Il polimero (i) è ottenuto trattando un polimero EP(D)M con almeno un idroperossido ad una temperatura da 100°C a 250°C, preferibilmente da 160°C a 200°C. Il suddetto idroperossido ha preferibilmente un tempo di dimezzamento, alla temperatura di processo, non inferiore a 5 volte il tempo di processo. La concentrazione dell'idroperossido è da 0.1 a 15% peso rispetto al polimero, preferibilmente da 0.5 a 4% peso; lo shear del processo è preferibilmente superiore a 100 sec⁻¹, più preferibilmente superiore a 500 sec⁻¹. Infine il processo per la preparazione del polimero (i) può essere eseguito in estrusore in continuo o, preferibilmente, in estrusore bivate o di tipo ko-kneter. Maggiori dettagli sulla preparazione del polimero (i) sono riportati in EP 1013673.

gm

In ogni caso il polimero (i) è scelto tra i copolimeri EPM (etilene - propilene) o tra i terpolimeri EPDM (terpolimeri etilene - propilene - diene non-coniugato), in cui il tenore in peso di etilene è da 85% a 40%, preferibilmente da 76% a 45%. L'eventuale diene non-coniugato è presente in

quantità massima del 12% peso, preferibilmente del 5% peso. Inoltre il polimero (i) ha inoltre le seguenti proprietà:

** Peso molecolare medio ponderale (Mw) da 70000 a 280000, preferibilmente da 90000 a 160000;

** Polidispersità espressa come Mw/Mn inferiore a 5, preferibilmente inferiore a 3.4;

** Rapporto tra fluidità Melt Index a peso 21.6 kg. e fluidità Melt Index a peso 2.16 kg, entrambe eseguite alla temperatura di 230°C, compreso tra 35 e 110, preferibilmente tra 45 e 90. In ogni caso il valore di questo rapporto è di almeno il 40% superiore rispetto al polimero non-trattato.

Tipici esempi del copolimero (ii) sono copolimeri dell'etilene con 1-ottene, 1-esene, 1-butene, propilene; EPM, EPDM; EVA; EBA ed EMA. Nella forma di attuazione preferita il copolimero (ii) è un copolimero dell'etilene con una olefina scelta tra con ottene, esene, butene, propilene.

Il suddetto copolimero (ii) è caratterizzato da una struttura lineare e da un MFI (E) superiore a 1.5 g/10min, preferibilmente superiore a 3.5 g/10'.

Facendo 100 la somma in peso di (i) + (ii), la composizione della suddetta miscela polimerica è costituita da 100 parti di (i), preferibilmente da

g/h

95% di (i), ancor più preferibilmente da 80% di (i),
il complemento a 100 essendo costituito dal polimero
(ii).

Posto a 100 parti il totale dei componenti
polimerici, (i) + (ii), della formulazione oggetto
dell'invenzione, la mescolanza elastomerica della
presente invenzione comprende anche:

da 25 a 300 parti di carica minerale, preferibilmente
tra 30 e 100, essendo tale carica minerale scelta tra
caolino calcinato, talco, carbonato di calcio e/o
magnesio, silice, idrossido di magnesio e alluminio,
e relative miscele; preferibilmente caolino;

da 0 a 15 parti di plastificante scelto tra olio
minerale e cera paraffinica, preferibilmente cera
paraffinica;

da 0 a 2 parti di additivo coadiuvante di processo,
preferibilmente scelto tra acido stearico e
polietilen glicole;

da 0 a 5 parti di agente di coupling per cariche
minerali, preferibilmente scelto tra i derivati dei
vinil silani, ad esempio viniltrietossi silano; vinil
tris(beta-metossietossi) silano);

da 0.5 a 5 parti di antiossidante essendo l'Anox^R HB
(Great Lakes) il preferito;

da 0 a 10 parti di ossido di zinco o ossido di piombo;

da 2 a 15 parti di un coagente per la vulcanizzazione perossidica, scelto tra polibutadiene liquido, triallil cianurato, N,N'-m-fenilendimaleimide, etilen dimetacrilato;

da 0.4 a 5 parti di perossido scelto tra quelli normalmente utilizzati per la reticolazione di EPR, preferibilmente al 40% veicolato in EPR (da 1 a 15 parti), il dicumil perossido ed il di(tert-butilperossiisopropil)benzene i preferiti.

I seguenti esempi sono riportati per una migliore comprensione della presente invenzione.

Esempi Sperimentali.

Materiale:

EPDM commerciale: Polimeri Europa Dutral Ter 4033
avente 25 % wt di propilene, 4.9%wt di ENB; ML (1+4)
a 100°C = 30

LLDPE commerciale: Clearflex MQFO (densità 0.90, MFI
(E) =20g/10min.)

Il t-butil idroperossido (TBHP) utilizzato è stato fornito da Akzo Nobel Chem. al 70 % in soluzione acquosa (nome commerciale Trigonox^R AW70).

Negli esempi seguenti è stato utilizzato come base polimerica un prodotto ottenuto in estrusore bivate

da laboratorio Maris TM35V, con diametro viti da 35mm
ed $L/D = 32$.

La prova è stata condotta con una portata oraria di
circa 5kg, lasciando che l'estrusore andasse a regime
per circa 40 min. prima di raccogliere il prodotto.



Preparazione base polimerica 1 (rif. 906/M/8)

Parent Polymer: Dutral TER4033

RPM = 280

Temperatura zone ad alto shear = 175°C

TBHP = 0.5%

Caratterizzazioni:

Solubilità in xilene >99.9%

MFI (L) = 1.0

Esempio di confronto 1:

E' stata preparata in mescolatore chiuso da
laboratorio la seguente formulazione:

100 parti di TER4033

0.5 parti di acido stearico

5 parti di ossido di Zinco

1 parte di A 172 (vinil tris(beta-metossietossi)
silano)

1.5 parti di Anox^R HB (antiossidante)

50 parti di Whitetex^R (Caolino)

6 parti di Lithene^R PH (polibutadiene liquido)

5 parti di cera paraffinica.

4/31

Eseguita la miscelazione in mescolatore aperto, una parte della mescola è stata caratterizzata come velocità e comportamento in estrusione, ML a 125°C, MFI a diverse temperature, mentre una parte della mescola è stata additivata di 6 parti di Peroximon^R F40 (di(tert-butilperossiisopropil)benzene veicolato al 40% in EPR) in mescolatore aperto e sono state prodotte le piastrine vulcanizzate a 180°C, in pressa a compressione per le prove di trazione e tension set. I risultati sono riportati in tabella 1.

4/11

Esempio 2

E' stata preparata in mescolatore chiuso da laboratorio la seguente formulazione:

100 parti della Base polimerica 1 (Parent Polymer stesso TER4033 dell'esempio 1)

0.5 parti di acido stearico

5 parti di ossido di Zinco

1 parte di A 172

1.5 parti di Anox^R HB (antiossidante)

50 parti di Whitetex^R (Caolino)

6 parti di Lithene^R PH

5 parti di cera paraffinica.

Eseguita la miscelazione in mescolatore aperto una parte della mescola è stata caratterizzata come velocità e comportamento in estrusione, ML a 125°C,

MFI a diverse temperature, mentre una parte della mescola è stata additivata di 6 parti di Peroximon F40 in mescolatore aperto e sono state prodotte le piastrine vulcanizzate a 180°C, in pressa a compressione per le prove di trazione e tension set. I risultati sono riportati in tabella 1.

Esempio 3

E' stata preparata in mescolatore chiuso da laboratorio la seguente formulazione:

84 parti della base polimerica 1

16 parti di Cleaflex MQFO .

0.5 parti di acido stearico

5 parti di ossido di Zinco

1 parte di A 172

1.5 parti di Anox^R HB (antiossidante)

50 parti di Whitetex^R (Caolino)

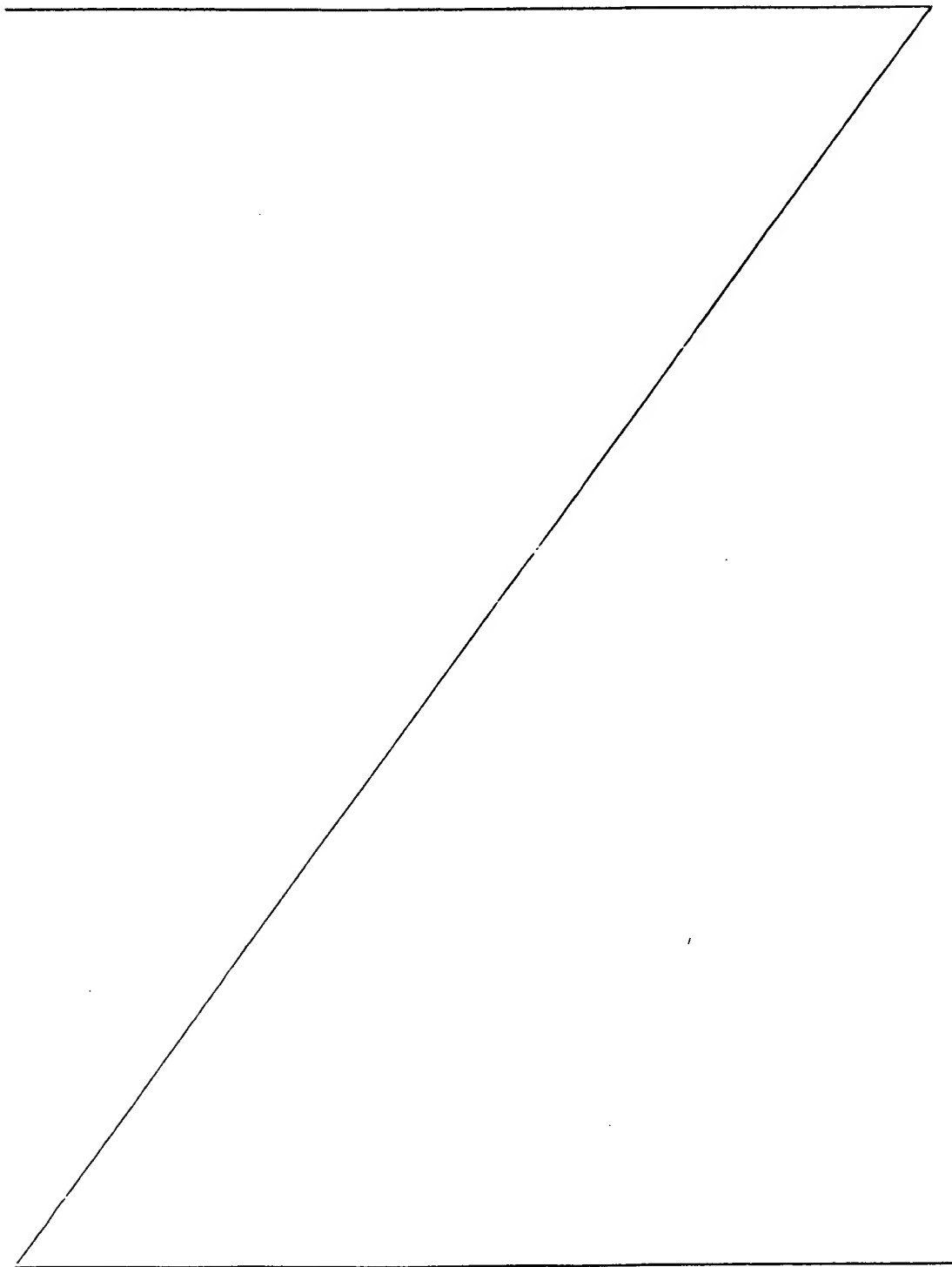
6 parti di Lithene^R PH

5 parti di cera paraffinica.

Eseguita la miscelazione in mescolatore aperto una parte della mescola è stata caratterizzata come velocità e comportamento in estrusione, ML a 125°C, MFI a diverse temperature, mentre una parte della mescola è stata additivata di 6 parti di Peroximon F40 in mescolatore aperto e sono state prodotte le

piastrine vulcanizzate a 180°C , in pressa a compressione per le prove di trazione e tension set.

I risultati sono riportati in tabella 1.



431

TABELLA 1

Formulazione	Es. Confr. 1	Es. 2	Es. 3
ML (1+4) 125 °C mescola	12	22	19
MFI (C) mescola	0.78	0.09	0.18
MFI (E) mescola	1.88	0.26	0.48



Estrusione - Φ (die) = 10 mm - Velocità vite 20
giri/min.

Velocità (m/min.)	1.25	1.25	1.96
Portata (g/min.)	200	258	274
Rigonfiamento (%)	37	58	30

Handwritten signature

Prove Tensili (sul vulcanizzato):

Carico Rottura (Mpa)	9	12	12.7
Allungamento a rottura %	170	220	280
M100 (MPA)	4.9	4.2	5.0
Tension set 100 % CEI	8	6	18

Dai dati in tabella 1 si osserva che la formulazione oggetto della presente invenzione, nonostante abbia una viscosità mooney decisamente superiore al prodotto di riferimento, ha velocità di estrusione uguale, e addirittura migliore portata.

La seconda formulazione (secondo una attuazione preferita utilizza il 16% di PE) recupera rigonfiamento migliorando addirittura quello della mescola standard, ed esibisce fluidità decisamente

migliorata, nonostante il peso molecolare apparente (ML e MFI) rimangano più alte del riferimento.

Le proprietà elastiche e tensili variano in funzione della quantità di politene, restando comunque all'interno dei limiti di accettabilità dell'applicazione.

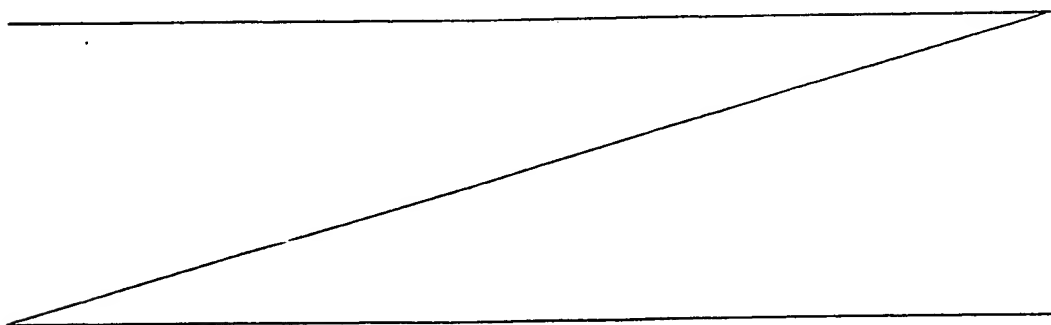
Esempio di confronto 4

Prova comparativa effettuata con il miglior prodotto alternativo utilizzato nel settore isolamento cavi alta tensione.

Mescola applicativa commerciale priva di additivi vulcanizzanti.

Una parte della mescola è stata caratterizzata come velocità e comportamento in estrusione e ML a 125°C, mentre una parte della mescola è stata additivata di 6 parti di Peroximon F40 in mescolatore aperto e sono state prodotte le piastrine vulcanizzate a 180°C, in pressa a compressione per le prove di trazione e tension set.

I risultati sono riportati in tabella 2.



4/31

TABELLA 2

Formulazione	Es. Confr. 4	Es. 3
ML (1+4) 125 °C mescola	16	19
MFI (C) mescola		0.18
MFI (E) mescola		0.48

Estrusione: Φ (die) = 10 mm; Velocità vite 20 giri/min.

Velocità (m/min.)	1.66	1.96
Portata (g/min.)	242	274
Rigonfiamento (%)	30	30

Prove Tensili (sul vulcanizzato):

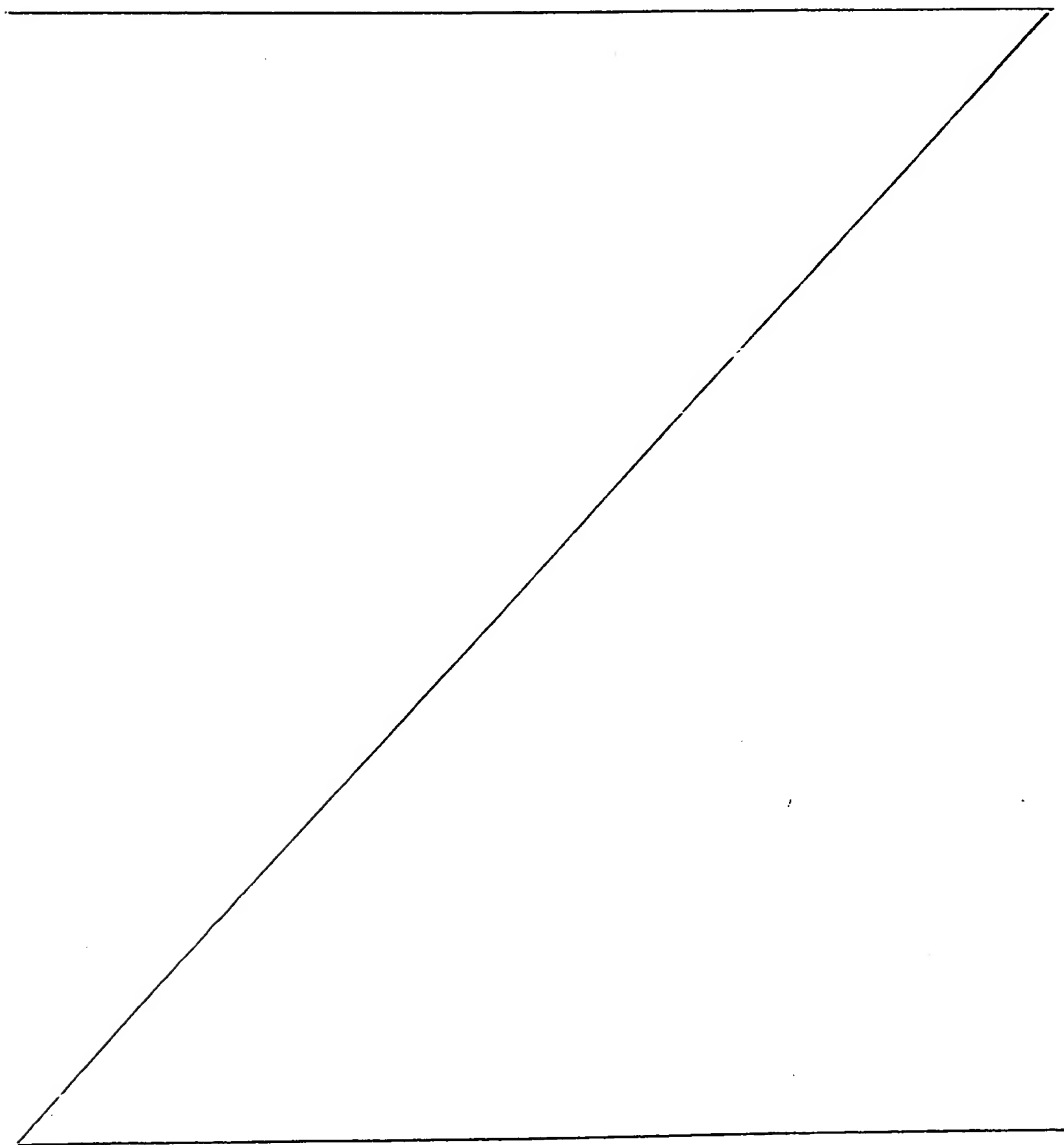
Carico Rottura (Mpa)	12.3	12.7
Allungamento a rottura %	210	280
M100 (MPa)	5.1	5.0
Tension set 100 % CEI	30	18

Dai dati di tabella 2 si osserva che la formulazione oggetto della presente invenzione nonostante abbia una viscosità mooney superiore al prodotto di riferimento, ha migliore velocità e portata di estrusione.

La mescolanza della presente invenzione ha inoltre una migliore proprietà di ritorno elastico: è evidente come sia possibile ottenere ulteriori miglioramenti di prestazioni meccaniche e reologiche qualora si raggiungessero (aumentando il tenore di

LLDPE in mescola) le viscosità ML ed il tension set del prodotto della concorrenza utilizzato come riferimento.

Anche la portata in estrusione del prodotto dell'esempio 3 è superiore a quella dell'esempio comparativo 4 nonostante l'enorme differenza di viscosità ML delle mescole.



431

RIVENDICAZIONI

1. Mescolanza elastomerica utile per la preparazione di cavi elettrici comprendente uno o più polimeri scelti tra :

(i) polimero (Base 1) ottenuto per trattamento in shear in presenza di idroperossidi di una base polimerica costituita essenzialmente da copolimeri elastomerici dell'etilene con il propilene (EP) o da terpolimeri EPDM ;

(ii) copolimero dell'etilene con alfa olefine, vinil acetato o derivato dell'acido acrilico (Base 2); il suddetto copolimero (ii) avendo un punto di fusione inferiore a 115°C.

2. Mescolanza elastomerica secondo la rivendicazione 1, in cui il copolimero (ii) è un copolimero dell'etilene con alfa-olefine.

3. Mescolanza secondo la rivendicazione 2, in cui l'alfa-olefina è scelta tra 1-ottene, 1-esene, 1-butene, propilene.

4. Mescolanza secondo la rivendicazione 3, in cui l'alfa-olefina è il propilene.

5. Mescolanza secondo la rivendicazione 1, in cui il copolimero (ii) ha un punto di fusione inferiore a 100°C.



438

6. Mescolanza secondo la rivendicazione 1, in cui il polimero (1) è scelto tra i terpolimeri EPDM.

7. Mescolanza secondo la rivendicazione 1, in cui il polimero (i) è ottenuto trattando un polimero EP(D)M con almeno un idroperossido ad una temperatura da 100°C a 250°C.

8. Mescolanza secondo la rivendicazione 7, in cui il polimero (i) è ottenuto trattando un polimero EP(D)M con almeno un idroperossido ad una temperatura da 160°C a 200°C.

9. Mescolanza secondo la rivendicazione 1, in cui il polimero (i) ha le seguenti proprietà:

** Peso molecolare medio ponderale (Mw) da 70000 a 280000;

** Polidispersità espressa come Mw/Mn inferiore a 5;

** Rapporto tra fluidità Melt Index a peso 21.6 kg. e fluidità Melt Index a peso 2.16 kg, entrambe eseguite alla temperatura di 230°C, compreso tra 35 e 110.

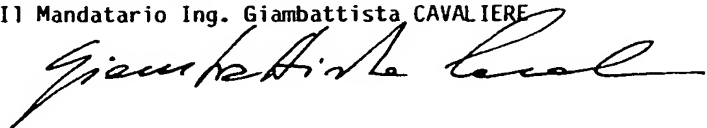
10. Mescolanza secondo la rivendicazione 9, in cui il polimero (i) ha le seguenti proprietà:

** Peso molecolare medio ponderale (Mw) da 90000 a 160000;

** Polidispersità espressa come M_w/M_n inferiore a 3.4;

** Rapporto tra fluidità Melt Index a peso 21.6 kg. e fluidità Melt Index a peso 2.16 kg, entrambe eseguite alla temperatura di 230°C, tra 45 e 90.

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE



31 MAR. 2003

